

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—27693

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 30 B 27/02 6542—4 G  
 // C 30 B 15/02 6542—4 G  
 15/10 6542—4 G  
 H 01 L 21/208 7739—5 F

⑬ 公開 昭和60年(1985)2月12日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 化合物半導体単結晶の製造方法

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝  
 浦電気株式会社総合研究所内

⑯ 特 願 昭58—131909  
 ⑰ 出 願 昭58(1983)7月21日  
 ⑱ 発 明 者 松村禎夫

⑲ 出 願 人 株式会社東芝  
 川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化合物半導体単結晶の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 液体カプセル引上げ法により化合物半導体単結晶を回転引上げ成長させるに際し、その原料となる化合物半導体融液と、その融液表面を覆う液体封止液とを収容するるつぼとして、該融液を成長領域と原料供給領域とに分割すべく、二重の同心円筒状の内壁を有するるつぼを用いることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

(2) 前記二重の同心円筒状内壁を有するるつぼの内側の円筒状内壁の下部に、結晶成長領域と原料供給領域とを連通させるための通孔もしくは切り込みを有するるつぼを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(3) 前記二重の同心円筒状内壁を有するるつぼの上部において、ドーナツ状のフタで円筒状内壁と外壁の間を略密閉されている二重るつぼを用いる

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

(4) 前記ドーナツ状のフタもしくは、該フタと円筒状内壁と外壁との閉まれたるつぼ上部に、るつぼ外部と圧力バランスを実現するための毛細孔を有するるつぼを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物半導体単結晶の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

この発明は GaAs や GaP 等の III—V 族化合物半導体単結晶を液体カプセル引上げ法で製造する方法に係り、特にその製造用るつぼを改良することにより大型高品質結晶を製造する方法に関する。

〔従来技術とその問題点〕

揮発性成分を含む III—V 族化合物半導体単結晶例えば GaAs や InP, GaP 等の単結晶は第1図に示すような高圧チャンバ(1)の内で、液体封止剤例えば B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5)で前記化合物半導体の融液表面を覆った原料融液(7)を用いた液体カプセル引上げ法

(L E C 法) によって、前記化合物の分解圧以上加圧された不活性ガス雰囲気下で引上げ製造されている。この L E C 法で使用するるつぼ(3)は一般にビーカ状の石英または P B N からなるるつぼが用いられ、引上げ成長する単結晶(6)の寸法は第 1 図に示すようなるつぼの内径の約半分程度が一般的である。

しかし、この方法では、液体封止剤融液表面より上方に引上げられた前記化合物半導体単結晶(6)は、高温下で前記不活性ガス雰囲気にさらされるため、単結晶表面から揮発性成分例えば A s や P が解離し易くなる。このため成長した結晶は化学量論組成からずれて空格子や転位などの欠陥を含むようになり、結晶性が阻害され、又電気的特性も悪くなる問題点がある。更にまた引上げ結晶が液体封止層にのみある時と、一部液体封止層から出た時では結晶成長の熱環境が著しく異なり、その結果結晶形状制御が難しくなり、所望する直径のそろった結晶を再現性よく製造することが困難であった。

の変化が大きいという難点がある。また後者の方法では、液体封止液層を最初から大巾に厚くする必要があるため界面近傍の温度勾配が極端にゆるくなり、単結晶成長が困難という難点がある。

#### 〔発明の目的〕

この発明は上述の問題点を考慮してなされたもので、その目的とするところは低欠陥で電気的特性の優れた III - V 族化合物半導体単結晶を大口径でかつ長尺で、しかも再現性よく製造する方法を提供するにある。

#### 〔発明の概要〕

この発明は上記の目的を達成するために考えられたもので、L E C 法により化合物半導体単結晶を引上げ製造するのに使用するための、結晶成長用原料となる化合物半導体融液と、その融液表面を覆う液体封止剤との収容するるつぼにおいて、該融液を成長部と原料供給部とに分割すべく、二重の同心円筒状の内壁を有することを特徴とするるつぼを用いることにより、大口径でかつ長尺な高品質化合物半導体単結晶を再現性よく製造する

本発明者は先に特願昭 57-225064 号において、上記問題点を解決する方法として、L E C 法により化合物半導体単結晶を引上げ製造するに際し、引上げ結晶が成長している間は常に成長結晶全体が液体封止剤からなる融液層から上部に出ないようにして引上げ製造し、引上げ成長終了時直後に成長結晶全体を前記液体封止剤層から引上げ、その後徐冷する方法を提案し、その中でそれを実現する方法として、(1)使用するるつぼ内径に対して出来るだけ大きい直径の結晶を引上げ成長せしめることにより所定重量引上げ成長せしめても成長結晶全体が液体封止層から出ないようにする、(2)使用するるつぼを第 2 図に示すように液体封止剤収容部付近の口径 D<sub>2</sub> が化合物半導体融液収容部付近の口径 D<sub>1</sub> より小さいるつぼを使用することにより、成長結晶が引上げ中は常に液体封止層にあるようにして製造する、方法を提案した。

しかし、この方法は両法ともに成長結晶の長さには制限あるという難点があり、更に前者の方法では成長界面の低下速度が大きく、成長中の熱環境

方法である。

すなわち、ビーカ状の通常のるつぼの内側に同心円筒状の内壁を設けることにより結晶成長領域と原料供給領域を分割し、結晶成長領域では前記同心円筒状内壁の内径の 7 ~ 80 % の直径を成長せしめ、一方成長に伴って減少する化合物半導体融液は該同心円筒状内壁のるつぼ底部近傍に設けられている通孔もしくは切り込みを通して、該同心円筒状内壁の外側の原料供給領域から結晶成長領域に連続的に供給されるようにすることにより、大口径でかつ長尺な化合物半導体単結晶を、成長中は常に結晶成長領域の液体封止液中にある状態で製造できるようにしたものである。更にまた原料供給領域である二重の同心円筒状の内壁で囲まれた領域の上部を内側の内壁と外側の外壁の間をドーナツ状の蓋で略密閉することにより、前記原料供給領域融液の自由表面からの熱放散および揮発性元素の蒸発を防ぐことにより高品質単結晶を製造できるようにしたものである。

#### 〔発明の効果〕

この発明により、まず第1に結晶成長領域を原料供給領域から分割したことにより、比較的少ない液体封止液で、大口径でかつ長尺な化合物半導体単結晶を成長中常に液体封止液で覆われた状態で製造できるようになったので、化合物半導体融液および引上げ中の単結晶からの蒸気圧の高い元素の飛散を防ぎ、しかも大口径で長尺な単結晶が安定して、かつ高品質で製造できる。更に成長界面下の融液中の熱対流が同心円筒状内壁を設けることにより緩和され、成長界面が常に安定状態になるので均質性のよい単結晶の製造が可能になった。

#### 〔発明の実施例〕

以下、この発明の実施例を第4図を参照しながら詳細に説明する。化合物半導体  $\text{GaAs}$  原料(7) 1.5 kg と液体封止剤例えば  $\text{B}_2\text{O}_3$  (5) 350 g を第4図(a)に示すような、例えば石英ガラスよりなる同心円筒状の二重るつぼ(8)に充填し、カーボンヒータ(2)で加熱する。二重るつぼ(8)の外壁の内径  $D_o = 1100 \text{ mm}$ 、内壁(9)の内径  $D_i = 600 \text{ mm}$  高さ130

mmであり、融解した時の化合物半導体融液(7)の高さ  $H_L$  は約35 mm、液体封止液  $\text{B}_2\text{O}_3$  液層(5)厚  $H_B$  は約30 mmである。高圧容器内の不活性ガス  $\text{N}_2$  の圧力は約7気圧で行った。加熱融解後所定の種付け温度に設定した後、 $<100>$  方位の種結晶を用いて引上げ成長させる。すなわち胴体部直径52 mmに例えば結晶重量検出方式の自動直径制御システムを用いて自動引上げを行った。この引上げ成長中、成長領域の原料融液は内壁(9)の下部に設けられた通孔(11)を介して原料供給領域から補給される。従って、胴体部約110 mm成長した時  $H_c = 110 \text{ mm}$ 、成長結晶は第4図(b)のようにまだ液体封止液に完全に覆われていた。この状態で成長を終了させるべく融液温度を若干高くするとともに成長結晶を早送りして  $\text{B}_2\text{O}_3$  液層から切り離し、その後炉温度を500℃/hで冷却した。得られた結晶についてエッチング観察を行った所、52 mmφウエハ中央部で $\sim 1000/\text{cm}^2$ 、周辺部で $\sim 20000/\text{cm}^2$ の転位密度であることがわかった。さらに詳細にエッチング観察を行った所、従来結

晶中に時々見られた成長縞もしくは脈理が成長結晶頭部から尾部まで観察されなかった。これらの結果は成長結晶は最後まで  $\text{B}_2\text{O}_3$  液層中で成長していたため、成長結晶中の熱歪みが少なくすみ、更に成長結晶表面からのAsの蒸発が抑制されたこと、および成長界面下の成長領域液層が内壁(9)で原料供給領域と隔離され、かつ該原料供給液層で囲まれているため、前記成長領域液層内の熱対流が緩和され、成長界面が常に安定状態に保たれていることによるものと考えられる。

尚、第4図に示す二重るつぼ(8)の内壁(9)は外側るつぼ(8)の底に固定されているが、必ずしも固定する必要はなく、単に円筒状のものを設置するだけでもよい。さらにまた液体封止液層(5)及び

(10)は同一水平表面になるように実施例では行ったが、必ずしもその必要はなく、第4図(a)の(10)の部分の  $\text{B}_2\text{O}_3$  液が上述の如く結晶成長中、常に成長結晶を覆うに必要十分な量あるようにすればよく、(5)の部分の  $\text{B}_2\text{O}_3$  液の表面レベルが(10)のそれより若干高くても低くても実施例で得られた

結果とほぼ同等の結果が得られた。

尚、内壁(9)の下部に設けられた通孔もしくは切り込みは、第4図(b)に示すように成長終了時に原料供給領域の化合物半導体原料融液表面(12)より下部に設けられてある必要がある。従って前記原料融液のイニシャルチャージの95%以上引上げ成長固化させるためには、実施例の場合るつぼ底より15 mmより高くない位置に設けられてあればよい。

#### 〔他の実施例〕

第5図は本発明に基づく他の一実施例を説明するための説明図である。すなわち第5図(9)に示すように、例えば石英からなる二重るつぼの上部にドーナツ状のフタ(13)を有しかつ同心円筒状内壁(9)を有する二重るつぼ(8)にGaとAsを組成比  $\text{Ga}/\text{As} = 0.98$  になりかつ全量1500 gになるように調合し充填しさらにその上に  $\text{B}_2\text{O}_3$  を140 g充填し、第1図に示すように高圧チャンバに配設し、カーボンヒータで加熱し直接  $\text{GaAs}$  に合成しさらに所定種付け温度に設定する。この際高圧容

器内は不活性ガス例えば $N_2$ ガスが30気圧で充填されている。種付け温度設定後<100>方位の種結晶を用いて、前記実施例と同様に直径52mmφ長さ1110mmのGaAs単結晶引上げ製造した。二重るつぼはPBNで作られたもので、外側ビーカー状るつぼ(8)(内径100mm高さ130mm)と同心円筒状内径(9)(内径60mm高さ130mm、下部端から5mmまで計8ヶ所対称的に巾2mmの切り込みを有する)とドーナツ状フタ(13)(内径60mm外径102mm厚さ1.5mm)とが第5図のように組立てられているものである。尚、ドーナツ状フタ(13)には圧力バランスをするため、直径0.5mmφの毛細孔(14)が設けられている。得られたGaAs単結晶をウエハにしエッチング観察および電気的特性評価した所、転位密度はウエハ中央で上記実施例と同様に $\sim 1000$ ヶ/ $cm^2$ で又結晶頭部から尾部まで成長稍あるいは脈理がなかった。又電気抵抗は結晶頭部から尾部まで $107\Omega cm$ 以上あった。このような結果は第5図(b)に示すように、成長結晶が常に $B_2O_3$ 液に浸われ、しかも原料供給領域

の原料融液表面上の雰囲気ガスがAs雰囲気中に保持されているためと考えられる。又上記実施例でも述べた如く、融液内の熱対流が緩和され成長界面が安定状態を保持されているためと考えられる。

尚、本実施例では原料供給領域には $B_2O_3$ 液がない場合についてのべたが、当然上記実施例の如く原料供給領域も $B_2O_3$ 液層で覆われているならばより良い効果が期待される。

また、上記実施例ではGaAs単結晶引上げの場合について述べたが、この発明はGaP, InP等他のIII-V族化合物単結晶のLEC法引上げ製造にも適用可能なのは当然であり、更にまた他の揮発性元素を有する化合物例えばII-VI族化合物単結晶製造にも応用可能なのは容易に類推できる。また上記では内径100mmφのるつぼについて述べたが実施例でのべた寸法形状、チャージ重量等には種々の変形が考えられる。すなわちこの発明の主旨である成長領域と原料供給領域を分離するに基づく種々のるつぼ寸法形状、方法および成長結晶寸法、原料チャージ重量、方法の変形が考えら

れる。

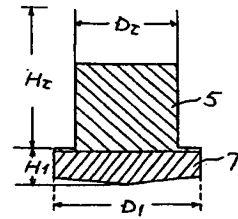
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第3図は従来技術を説明するための説明図、第4図及び第5図は本発明の実施例を説明するためのるつぼ形状を示す図である。

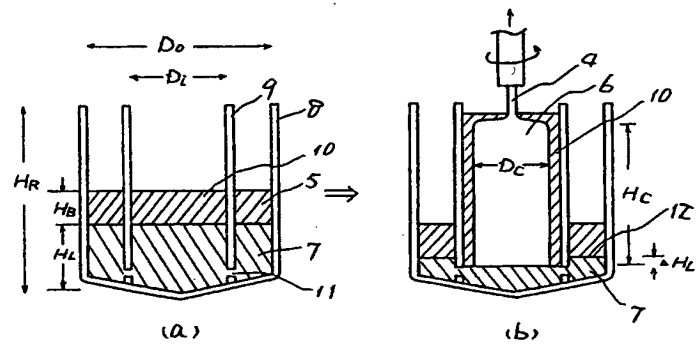
1…高圧チャンバ、2…カーボンヒータ、3…るつぼ、4…種結晶、5…液体封止液、6…引上げ結晶、7…原料融液、8…二重るつぼの外側るつぼ、9…二重るつぼの同心円筒状内壁、10…成長領域の液体封止液、11…通孔もしくは切り込み、12…成長終了時の原料供給領域の原料融液表面、13…ドーナツ状フタ、14…毛細孔、15…略密閉空間。

代理人 井理士 則 近 憲 佑 (ほか1名)

第 3 図



第 4 図



第 5 図

